アルミニウムの水蒸気による腐蝕試験*

ON THE RESISTANCE TO CORROSION OF ALUMINUM AND ALUMINUM ALLOYS IN STEAM

松 田 正 美**
MASAMI MATSUDA

For aluminum and its alloys are employed for constructional materials contact with steam, they must have superior corrosion resistance in it, but the investigations on the action of steam vapor on aluminum and its alloys almost have not been canied out in the past. This corrosion test were made on usual trade aluminum alloys to determine the resistance to corrosion in steam atmosphere by measuring the weight loss, and the decreasing of tensile strength and elongation during test.

(1) As compared with Fe, aluminum and its alloys has become established high resistance to corrosion in steam.

(2) High-purity aluminum, under steaming stmosphere, surpasses the other aluminum and its alloys in resistance to corrosion. This resistance increases with increase in purity. However, the effects of a few impurity, Fe and Cu, to the resistance to corrosion are to be considered.

(3) It is unexpected that the resistance of 52S is following to high-purity aluminum.

1. 実験の目的

水蒸気用導管としてのアルミニウムは船舶方面にとどまらず、化学工業面においても幾多の用途が開かれていゝる。水蒸気用導管はその用途の如何により、物理的ないしは機械的性質の優劣を問われることがあるが、材料の化学的性質すなわち水蒸気の腐蝕作用については常に考慮されねばならない。適当なる金属材料を撰定し、その使用に際して耐久的ならしむる為、アルミニウム及びその他の金属の水蒸気試験を行うことにした。尙腐蝕一辺化をさせて、腐蝕の進行に伴ひその都度機械的性質も試験したことは本実験の特徴である。

2. 実験の装置並にその方法

前述の如く2つの実験につき重量の増加測定から先づ述べることにする。

2・1 重量増加測定

金属を水蒸気流に永く放置すると、金属の表面に $M(OH)_x$, MyO_z 等の水酸化物及び酸化物層を形成する斯くの如く水素、酸素が金属と結合して化合物を作るので、重量は腐蝕の進行と共に増大する。故に同系統の合金に対しては単位面積当りの重量増加、異種金属と比較する場合は侵蝕度を算出すれば耐蝕性を論ずる

Fig. 1 縦断面

Fig. 2

第1表 アルミニウム試験板の化学成分(%)

元 素 試験板	Cu	Mg	Mn	Si	Fe	Zn	Cr
99.8	0.015	0.004	0.000	0.090	0.082	trace	—
99.7	0.019	0.004	0.015	0.096	0.082	trace	—
99.0	0.144	0.057	0.910	0.240	0.290	0.029	—
3 S	0.125	0.040	1.280	0.490	0.240	0.022	—
52S-a	0.041	2.29	0.022	0.270	0.162	0.024	0.250
51S-b	0.016	2.60	0.004	0.170	0.240	0.014	0.210
56 S	0.026	4.80	0.165	0.260	0.130	0.013	0.090
61 S	0.250	1.14	0.002	0.56	0.400	0.004	0.270

* 日本金属学会昭和27年度秋季(福岡)大会にて発表

** 神鋼金属工業株式会社 研究部
Shinko Metal Industry Co., Ltd.

ことが出来る。

実験の装置としては Fig. 1 に示すような下缶に水を入れた箱を用ひ、試料はその上に吊じた。試料は全て同形に作り、後の計算に便ならしめた。試料は Fig. 2 の通り。試料附近の温度は $100\sim 105^{\circ}\text{C}$ である。

試料の作成にあつては、全て所定の大きさにし、而る後に試験片の全ての稜はエメリーで除き局部的腐蝕をさけることにした。又全面にわたりベンゼンで脱脂を行つた。

使用したアルミ合金の種類及び成分は第 1 表の通り。

比較する金属としては、

鉄、銅、7—3 真鍮

をえらんだ。

試験状況は、毎日 8 時間水蒸気処理し、後は水蒸気の発生を止めている。試験日数としては、半年の間にわたり、殆んど 10 日毎に測定を行つた。斯くの如く水蒸気による乾湿試験を行つて実際の用途条件に沿はしめた。重量増加は単位面積当りの重量増加即ち mg/cm^2 をもつて表わすことにした。尚一つの種類の試料について 3 枚宛使用し夫々の平均値を採用することにした。

2・2 抗張力試験

金属が腐蝕をうける際、全面一様に腐蝕をうける所謂 General Corrosion と孔蝕を生ずる Pitting があることはいう迄もないが、2・1 に示せる如き、単位面積当りの重量増減のみをもつてその金属の腐蝕状況を観察することは危険であると思われる。重量増減のみでは孔蝕の場合見かけ上良い結果を与えるからである。そこで重量増減の測定に並行して、抗張力の変化をしらべる必要がある。抗張力の測定により全面腐蝕と孔蝕の特徴が出てくる。

抗張力試験片を水蒸気処理する装置は重量増加測定の際に用ひたものと同様である。試料は Fig. 3 の通りである。

Fig. 3

処理温度は前実験と同じく $100^{\circ}\text{C}\sim 105^{\circ}\text{C}$ である。試験片表面の脱脂は前と同様行つた。試験したアルミニウム合金や成分は Table 1 の通り。鉄、銅、7—3 真鍮も試験した。

試験状況は 2・1 の実験同様に毎日 8 時間の水蒸気処理を行い、後は水蒸気の発生を止めている。試験期間は半年の間互について、測定は 1 ケ月、3 ケ月、6 ケ

月の 3 回にわたつて行つた。引張強さ (kg/mm^2)、伸 (%)、は腐蝕をうけないときの試験片の寸法から計算した。夫々の値は 3 枚の平均である。

3. 実験の結果及び考察

3・1 肉眼観察

アルミ合金を $100^{\circ}\text{C}\sim 105^{\circ}\text{C}$ の水蒸気雰囲気中に永く放置すると酸化アルミ層の成長につれ漸次その金属光沢を失うに至り、更に酸化アルミは水蒸気と結合し水酸化アルミは生成し表面は白色化して来る。而してその反応速度もアルミ合金の各種により異り、例えば高純度アルミ即ち 99.8%, 99.7% Al 及び 52S の如きにおいては金属光沢を失うに至る期間は他種合金に比べ非常に永く、白色生成物の発生も僅か認められるのみで、肉眼的にも耐水蒸気性の充分なることを示した。反面、99.0% Al, 3S, 56S は金属光沢の消失は勿論全面白色化する期間も比較的まかつた。而し鉄に比べればその耐蝕性は格段と優れている。アルミ合金において白色生成物の発生は、全面的でなく各所に白点を生じ、その白点の数が増大し全面白色化する傾向にあり、高純度アルミは最終迄その白色が残つて居た。これについては存在する不純物 (Fe, Si, Mn 主として Fe) によるものと思われる。(下写真参照)

本実験での水蒸気発生は断続的であり、従つてアルミ表面に出来た保護被膜は乾湿状態の繰返しの為龜裂を生じ腐蝕は緩やかではあるが金属内部へ進行する。

水蒸気試験の結果(半年後)

後述の重量増加曲線はドライの時にみられる飽和曲線と異り抗物線的である。(参照 3・2)

尙参考の為に鉄や銅合金の状態について述べれば、殊に鉄は酸化物所謂錆の発生甚だしく、酸化物層の厚みは急速に増大し試料の厚みは試験以前のその3倍程度になり、指で触ればその気離は簡単である。銅及び真鍮においては、赤ないし小豆色の亜酸化銅膜で

第2表 腐蝕による重量増加 (mg/cm²)

覆はれるのが初期であり、次いで全面的に銅の黒色膜には覆われ空気中のガスと結合し、塩基性炭酸銅(緑青)を生成する。之等の膜も6ヶ月間繰返される乾湿実験の為、所々に膜の膨れが見られ、指で触れれば剥れる。

試験板	2ヶ月後	4ヶ月後	6ヶ月後
99.8	0.50	1.06	1.75
99.7	0.70	1.36	1.86
52S-a	0.58	1.24	1.06
52S-b	0.52	1.48	2.60
56S	0.90	2.20	4.32
3S	1.00	3.36	4.60
99.0	1.08	3.40	5.00
Cu	1.10	2.64	4.44
Brass	0.60	2.40	
Fe	(40日後) 38.16		

Fig. 4 重量増加曲線

99.8 ● 52S-d ▲ 99.0 △
 99.7 ○ 56S × cm ... — — —
 52S-a ● 3S □ Brass - - - -
 Fe ....

3・2 重量増加

試験の状況については既に2・1に述べた通りであるが、各種合金についてその結果を2ヶ月後、4ヶ月後、6ヶ月後について記録してみると第2表の如くなる。Fig. 4は図示せるもので、高純度アルミの耐水蒸気性は最も秀れている。次いで52S, 56S, 3S, 99.0%Alの順となる。但し高純度アルミ、52Sと56S, 3S, 99.0%Alは一つの段階があるかの如く分かれており耐蝕性の優劣を明瞭にしている。尙、銅、真鍮、鉄の曲線と比較する場合重量増加が(mg/cm²)で表わされているので侵蝕度(cm)として比較しなくてはならぬが、侵蝕度をもつて比較した場合、真鍮、銅の耐水蒸気性は高純度アルミと同等或はそれよりやゝ良好な成績を示している。而し鉄においてはアルミと比較してその耐水蒸気性の劣つていることは問題にする余地がない。

アルミ合金の耐水蒸気性について考察すれば、先にも述べた通り優劣を明らかに示す2つの集団に分れている高純度アルミの秀れていることは、単にアルミに止まらず他の金属においても高純度のものの耐蝕性の良いことが認められて居りこの点からうなづける。次いで52Sの秀れていることは未だ不明の点も多いがMgの含有は耐水蒸気性の際有害でないのかも知れぬ56S, 2S, 99.0%Alのやゝ劣ることについては、56Sは2相からなること及び3S, 99.0%AlはFe-Cuの含量がやゝ多いことに原因するものと思われる。試験片に凝縮した水滴は空気から炭酸ガス等を吸収しある程度の電導度をもつので、合金中に電位の相違があれば当然流電腐蝕を惹起することが考えられるからである。鉄は固体アルミニウムに対する溶解度は非常に小さく、実用的には溶解しないと考えるさしつかえないアルミニウムと化合して鉄アルミニイド Al_3Fe となり、アルミニウムと共晶を作る。今その電位を示せば純アルミ -0.85 volt に対し Al_3Fe は -0.56 volt であり、アルミニウムが陽極的に腐蝕をうけることが判る。(1)銅はアルミニウムに対して0.4%程度迄は固溶するので本試料中の銅は全て固溶していると考えられるが、これも亦耐蝕性を低下せしめているだろうと思われる。

元来 Dry Corrosion の場合、保護効果をもつ酸化被膜も本実験の如き Dry Wet の繰返し行われる状態では酸化被膜の保護効果を失ひ、全く Dry Corrosion の場合とは異り、Fig. 4の重量増加曲線は重量増加が時間の経過と共にその2乗に比例しているかの如き結果を与えている。G. Tammann, (2) 及び C.

Wagner (3)に依れば Dry Corrosion において表面に生成される層は漸次保護効果をあらわし、腐蝕の進行を止め給もその曲線は $y^2=kx$ で表わされる拋物線に近いことを述べている。本実験の度量増加曲線を比較してみると、Dry Corrosion の際の曲線を裏返しにした状態或は x 軸、 y 軸を取替えたものに似ており、 $x^2=ky$ にて表わされる拋物線に近いことが云える。Wet と Dry の試験が斯くの如き関係にあることは興味のあることである。但し x は時間、 y は重量増加を表はしている。

3・3 抗張力

重量増加測定による腐蝕試験は金属が General Corrosion をおこす場合においてのみ意味があるもので Pitting 現象が生じた場合その意味の重要性は失われて来る。抗張力の試験はそれを補う目的をもつて行つたその結果を第3表に示し Fig.5 をもつて図示した。

図表からも直ちにわかるようにアルミ系統の合金は

第3表 抗張力の低下 (kgmm²)

期 間 試験板	腐蝕以前	1 ヶ月後	3 ヶ月後	6 ヶ月後
99.8	15.7	16.3	16.3	16.3
2 S	18.5	18.5	18.7	18.5
3 S	21.5	21.5	21.5	21.0
Fe	38.5	27.5	23.8	22.0
Cu	25.0	—	24.5	23.5
61S	28.0	28.6	26.7	26.6
52 S-b	31.0	30.3	29.0	30.6
56 S	39.5	39.5	39.7	40.0
Brass	53.0	52.3	44.5	46.3

Fig. 5 抗張力の低下

殆んどその力に変化のないことがわかる。即ち重量増加試験で 56S, 3S, 99.0%Al は余り良い結果を得ることが出来なかつたが、抗張力の試験から6ヶ月間の試験であることがその力の減少することが認められぬことがわかる。尙アルミ系統の合金の腐蝕状況が3.1においても述べたように、白点の生成があり、Pittingをおそれていたのであるが、本実験より Pitting の生成は認められるが、その抗張力の低下の原因になる程、深いものでないことが明らかにされた。鉄は抗張力の試験においても非常に結果が悪く、6ヶ月後の力は高純度アルミよりも強いが、その後の経過を考えあわせると、低廉であること以外に使用の意味がない。

3・4 伸び

抗張力試験と共に伸びについても調べたが、第3表 Fig.6 はその結果を示して置く。

伸びの減少から腐蝕状況の観察を行つたが、前試験

第4表 伸び (%)

期 間 試験板	腐蝕以前	1 ヶ月後	3 ヶ月後	6 ヶ月後
99.8	5.5	4.5	4.0	2.0
2S	5.0	5.0	6.0	5.5
56S	7.0	8.0	5.0	6.0
3S	6.0	7.0	7.0	6.5
52 S-b	8.0	8.0	8.0	7.5
Brass	14.5	15.0	12.0	8.0
61 S	15.0	19.0	9.0	12.0
Fe	27.5	20.0	21.0	—
Cu	30.0	—	26.0	—

Fig. 6 伸びの低下

(112よりつづく)

同様アルミニウムは何等の変化もなく、鉄は良い結果を得ることが出来なかつた。

3・5 総括

重量増加、抗張力、伸の試験から水蒸気に対してアルミニウムの耐蝕性は優れていることがわかる。而しその耐蝕性にも既に述べた如く2つの集団に分れて居り、高純度アルミ(99.8%, 99.7%)及び52Sは、外面状況並び重量増加、抗張力伸試験から見て申し分ないと云える。56S, 3S, 99.0%Alはその点外面状況や重量増加試験では幾分劣るも、機械的性質においては殆んど影響をうけぬことがわかる。耐蝕性の点から56Sの如き2相が共存するもの及び不純物としてのFe, Cuの多いものは好ましくない。その含量について耐蝕性に及ぼす影響は今後の実験により明らかにしたい。銅及び真鍮については以上3種の試験からアルミニウムと同等或ひはそれより良好な材料である鉄は何れの試験においても水蒸気用導管材料として余り好ましいものではない。

水蒸気処理が連続的に行なわれた場合、その結果を予想すると、各種合金共にその耐蝕性は、遙かに良好な成績を示すだろうことが考えられる。腐蝕生成被膜の保護効果が失われることがないからである。而し水蒸気用導管として実際に使用される際は水蒸気の断続が考えられるので、本実験の結果は充分参考になるものと思う。

4. 結 語

- (1) 水蒸気用導管材料の見地からアルミニウムを鉄と比較した場合、その耐蝕性は遙かに秀れていることが実証された。銅及び真鍮はアルミニウムと同等或ひは幾分優る。
- (2) 各種アルミニウム合金の成分上の変異はその耐蝕性を大きく左右するが、2相共存のもの又不純物として含まれる鉄、銅についても考慮される可きである。
- (3) 高純度のアルミ程その耐蝕性は良いが、水蒸気に対して52Sが次いで秀れていることは予期しなかつた。
- (4) 水蒸気の腐蝕作用について、不純物の含量が及ぼす影響を更に調べるため今後の実験を続ける。

5. 註

- (1) Metals Handbook (1948), 7920
- (2) G. Tammann, W. Köster, Z. Anorg. Chem., 123 (1922), 1960
- (3) C. Wagner, K. Gviinewald, Z. Phys. Chem., B 40 (1938), 455